

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭62-280839

⑫ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)12月5日

G 03 C 1/71

3 2 3

7267-2H

G 03 F 7/10

3 3 1

7267-2H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 レジスト材料およびパターン形成方法

⑮ 特 願 昭61-126591

⑯ 出 願 昭61(1986)5月30日

⑰ 発 明 者 渡 辺 文 武 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内

⑱ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 内 原 晋

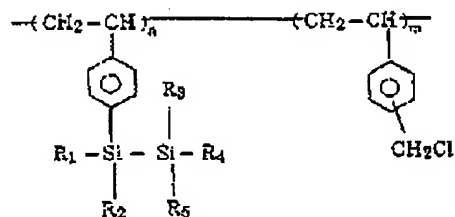
明 細 書

発明の名称

レジスト材料およびパターン形成方法

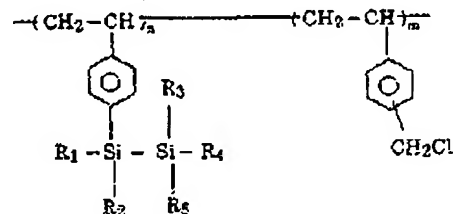
特許請求の範囲

(1)一般式



(式中、 n, m は正の整数を表わし、 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 は低級アルキル基もしくは水素原子を表わす。)で示されるスチレン系重合体からなることを特徴とするレジスト材料。

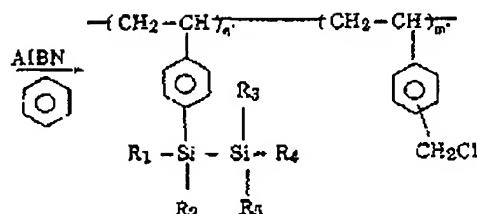
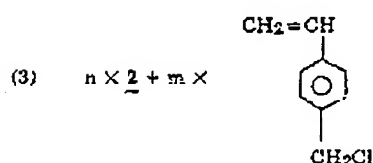
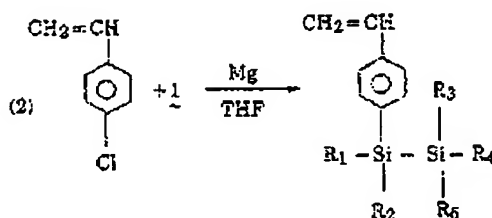
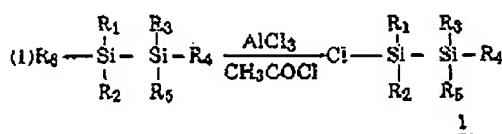
(2)基板上に有機高分子層を形成する工程、該有機高分子層上にレジスト層を形成する工程、リソグラフィ技術を用いて該レジスト層に所望のパターンを形成する工程、該パターンをマスクに前記有機高分子層をドライエッチングする工程からなるパターン形成方法において、前記レジスト層の材料として一般式



(式中、 n, m は正の整数を表わし、 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 は低級アルキル基もしくは水素原子を表わす。)で示されるスチレン系重合体からなるレジ

BEST AVAILABLE COPY

特開昭62-280839 (3)



(式中、n,m,n',m'は正の整数を表わし、R₁,R₂,R₃,R₄,R₅,R₆は低級アルキル基もしくは水素原子を表わす。)

このようにして合成したスチレン系重合体にX線、電子線、深紫外線あるいはイオンビームを照射後、適当な有機溶剤で現像することにより、照射部分のみを残すことができるので、本発明によるスチレン系重合体は、いわゆるネガ型レジストとして使用できる。

更に、本発明のレジスト材料を二層レジスト法に適用するには、まず加工を施すべき基板上にスピコート法等により厚い有機高分子層を設けた後、本発明のレジスト材料からなる層を前記有機高分子層の上に形成する。その後、X線、電子線あるいは深紫外線等を用いて、所望の微細パターンを描画した後、適当な現像液を用いて所望の微細なネガパターンが得られる。得られた微細パターンをマスクとして、酸液を用いた反応性イオンエッチングにより、有機高分子層にパターン転写を行うことができる。しかる後、微細パターンが形成された厚い有機高分子層をマスクに被加工材をエッチングすることができる。又、この厚い有機高分子層をイオン打ち込みのマスクに用いることもできる。あるいは、リフトオフプロセスへの適用も可能である。

(実施例)

以下、実施例に基づき詳細に説明する。

(実施例1)

(1)単体体の合成

300ml三つ口フラスコ中に、粉砕したAlCl₃ 26.7g(0.2モル)とヘキサメチルジシラン29.3g(0.2モル)を仕込み、室温で攪拌しながらアセチルクロライド15.7g(0.2モル)を2~3時間かけて滴下した。途中、溶液は均一になった。滴下終了後、更に1時間室温で反応を続けた。その後、減圧蒸留により、目的とするクロロペンタメチルジシランを得た。収量27g(81%)沸点71°C/100mmHg

次に、乾燥窒素ガスで三つ口フラスコ内を置換後、グリニャール用マグネシウム1.5g(0.06グラム原子)および脱水したTHF10mlを仕込んだ。少量のエテルプロマイドを加えた後、P-クロルスチレン8g(0.06モル)と脱水したTHF50mlからなる溶液を攪拌しながら滴下し、反応させた。次いで、50~60°Cに保ちながら、先ほど合成したクロロペンタメチルジシラン1.7g(0.05モル)と脱水したTHF15mlからなる溶液を滴下し、反応させた。滴下後、加温を止めて、約1時間攪拌した。次いで、水を100ml加えた後、エーテル抽出を行い、エーテル層を硫酸マグネシウムで乾燥

BEST AVAILABLE COPY

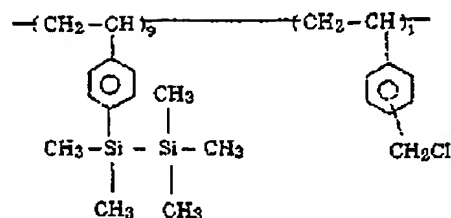
特開昭62-280839 (4)

させた。エーテル除去後、減圧蒸留で目的とする単量体を得た。収量5.3g(45%)沸点75~77°C/0.45mmHg

(2)重合体の合成

(1)で合成した単量体4.7g、クロロメチル化スチレン0.3g、AIBN30mg、ベンゼン5mlを重合びに仕込み、脱気後、70°Cで15時間かけて重合反応を行った。反応後、メタノール中に反応溶液を投入することにより、白色ポリマーを得た。メチルエチルケトン-メタノール系を用いて、常法により分別精製を行った。収量2.2g(44%) GPCより求めた重量平均分子量は約105000、多分散度は約1.4であった。又、¹H-NMRから、ほぼ仕込み比通りの下記組成のポリマーであることを確認した。

(以下空白)



(実施例2)

実施例1で合成した重合体1gをキシレン10mlに溶解させて、レジスト溶液とした。Si基板の上にスピコート法により、0.3μm厚の本発明による重合体層を形成した。電子線露光装置を用いて、約20pC/cm²照射後、THF:EtOH=1:1の現像液に1分、イソプロパノールに1分順次浸漬した。その結果、Si基板上にほとんど膜べりのないネガパターンが得られた。

(実施例3)

Si基板上に、スピコート法によりMP-1300(シプレー社製)を塗布し、250°Cで1時間加熱処理した。この時、MP-1300層の厚みは約1.5μmであった。次いで、このMP-1300層の上に実施例2で調製したレジスト溶液を用いて、約0.3μm厚の本発明による重合体層を形成した。実施例2と同様に、電子線露光装置を用いて、サブミクロンのネガパターンを得た。更に反応性イオンエッチング装置(アネルバ社製DEM-451)を用いて、酸素流量5sccm、2.0Pa、0.16W/cm²の条件で12分間エッチングを行った。SEM観察の結果、上層のサブミクロンパターンが精度良く、下層に転写されていることが分かった。

(発明の効果)

本発明によって、シリコン原子を含むスチレン系重合体からなるネガ型レジスト組成物が得られた。更にこのレジスト組成物を露光、現像することによって得られるパターンは、ドライエッチングによる厚い有機高分子層の

エッチングのマスクとして十分な耐性を示し、有機高分子層へのパターン転写が精度良く行なわれた。

内原 啓